

UTICAJ METIL METAKRILATA NA SVOJSTVA SINTETISANIH AKRILATNIH EMULZIJA

THE EFFECT OF METHYL METHACRYLATE ON THE PROPERTIES OF SYNTHESIZED ACRYLATE EMULSIONS

Sonja Popić1, Ivan Ristić2, Vladan Mičić1, Jelena Tanasić2, Vesna Cvjetinović1, Svetlana Pelemiš1

1 Tehnološki fakultet, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Bosna i Hercegovina

2 Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija

***Izvod:** U radu je izvršeno ispitivanje uticaja dodatka metil metakrilata (MMA) na svojstva sintetisanih akrilatnih emulzija. Sintetisane su serije emulzija sa dodatkom MMA od 10 do 50 mas % u odnosu na ukupnu masu butil akrilata (BA) i 2–etilheksil akrilata (EHA). Infracrvenom spektroskopijom sa Fourierjeovom transformacijom (FTIR) analizirana je molekulska struktura sintetisanih akrilatnih emulzija i potvrđeno je da dolazi do kvantitativne reakcije polimerizacije. Analizom toplotnih svojstava pokazano je da sa dodatkom metil metakrilata dolazi do povećanja vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje(filmova dobijenih sušenjem sintetisanih emulzija. Napon istezanja i prekidno izduženje su se povećavali srazmerno povećanju udela MMA u uzorcima sintetisanih emulzija. Dobijeni akrilatni materijali se mogu koristiti za poboljšanje vodonepropusnosti papira i drugih materijala. Zato su na papir nanošene emulzije (u tankom sloju) i ispitana je otpornost papira sa premazom na vodu i ulje. Primećeno je da ni jedna emulzija nije propustila ni vodu ni ulje.*

***KLjučne reči:** emulziona polimerizacija, akrilni premazi, sinteza, metil metakrilat*

***Abstract:** The effect of adding methyl methacrylate (MMA) on the properties of synthesized acrylate emulsions was investigated. The samples were synthesized with the addition of MMA ranging from 10 to 50 wt% of the total mass of butyl acrylate (BA) and 2-ethylhexyl acrylate (EHA). Fourier transformation infrared (FTIR) spectroscopy was used to analyze the molecular structure of synthesized acrylate emulsions and the results confirmed that a quantitative polymerization reaction occurred. The analysis of thermal properties showed that the addition of methyl methacrylate increases the glass transition temperature of the films obtained by drying the synthesized emulsions. The tensile strength and elongation at break increased proportionally with the increase of the content of MMA in the synthesized samples. Since the obtained acrylate materials can be used to improve the water impermeability of paper and other materials, the experiment involved applying the emulsions (in a thin layer) on a sheet of paper and investigating the resistance of the paper to water and oil. The results showed that all emulsions were impermeable both to water and oil.*

***Keywords:** emulsion polymerization, acrylic coatings, synthesis, methyl methacrylate*

1. UVOD

Materijali kojima se služimo u svakodnevnom životu izloženi su raznim štetnim uticajima sredine, kao što su: korozija, elektromagnetno zračenje (naročito sunčevo), pojava pukotina, loma, bubrenje i slično. Takvo propadanje materijala nastoji se sprečiti ili usporiti površinskom zaštitom, budući da štetne pojave i procesi uglavnom i počinju na samoj površini materijala. Kao efikasna zaštita protiv ovih uticaja koriste se polimerni premazi [1].

Razumevanje mehanizma i kinetike nastajanja, kao i strukture polimerne mreže je izuzetno važno, jer isti određuju konačna svojstva filma premaza, a time i područje primene[2]. Procenjuje se da je danas udeo industrije premaznih sredstava u ukupnoj hemijskoj industriji oko 5 % [3].

Danas su boje i lakovi svuda oko nas, na: zgradama, automobilima, avionima, solarnim čelijama, metalima, plastici itd.[4].

Premazna sredstva se mogu razvrstati na mnogo načina, a nijedan od njih ih ne definiše potpuno. Mogu se podeliti prema [5]:

- sastavu (podela prema vrsti veziva, pigmenta ili rastvarača),
- osnovnoj ulozi (sredstva za zaštitu od korozije, mehaničkog oštećenja, požara ili za dekoraciju itd),
- izgledu (bezbojne i obojene, prozirne i neprozirne, mutne i sjajne itd.),
- broju kompenenata koje se mešaju pre nanošenja (jedno- , dvo- ili višekomponentni),
- ulozi u premaznom sistemu (temeljna, međuslojna ili pokrivna),
- načinu sušenja (fizičko isparavanje rastvarača ili hemijsko umrežavanje),
- podlogama na koje se nanose (za metal, građevinski materijali, drvo, itd.).

Zaštita materijala premazima je ekonomski opravdana i kao takva najrasprostranjenija [6]. U nekim slučajevima, premazi mogu da utiču na električnu provodljivost kao i na poboljšanje lakoće mehaničke obrade materijala [3].

Premazna sredstva su složene višekomponentne smeše, koje se sastoji iz [2]:

- veziva,
- pigmentata,
- punila,
- pomoćnih sredstava ili dodataka,
- rastvarača.

Kao vezivna sredstva najčešće se koriste biljna ulja i smole. Prema poreklu smole se dele na prirodne i sintetske i predstavljaju organska jedinjenja, često složene strukture i u većini slučajeva velike molске mase. Zbog svojih prednosti sintetske smole su danas gotovo potpuno zamenile prirodne [13, 14].

Tehnologija nanošenja premaza obuhvata[19]:

- pripremu podloge
- samo nanošenje premaznih sredstava i
- završna obrada, tj „sušenje“ premaza.

Akrilni premazi mogu izdržati visoka mehanička opterećenja, bez pukotina ili urušavanja. Ali obrada velikih površina nije uvek korisna zbog visoke cene materijala. Široka rasprostranjenost akrilnih premaza koji se koriste za stvaranje sjajnog ili mat finiša rezultat je njihove sposobnosti stvaranja izdržljivog neprozirnog premaza na gotovo bilo kojoj osnovnoj površini. Glavna komponenta u premazima ove grupe je akrilna smola[2]. Akrilatne smole sa hidroksilnim grupama su kopolimeri nefunkcionalnih monomera (metil–metakrilata, stirena i butil akrilata) i hidroksi funkcionalnih monomera (2–hidroksi–etil(meta)akrilata (HEMA) koji se mogu umrežiti melamin–formaldehidnim smolama (MF) ili polizocjanatima. To su smole sa molekulskom masom između 10.000 i 20.000 g/mol[2, 3]. Hidroksi grupa se takođe može dobiti reakcijom metakrilne MAA ili akrilne AA kiseline sa glicidil estrom (nizka temperatura prelaska u staklasto stanje Tg). Pravilnim regulisanjem odnosa između nefunkcionalnih monomera (koji su važni zbog „podešavanja“ vrednosti željenog Tg) i hidroksi funkcionalnih monomera, stepen umrežavanja može da varira za različite namene. U zavisnosti od izbora umrežavanja, potrebno je regulisati i sastav i svojstva akrilatnog veziva (obično se dobijaju niže vrednosti Tg veziva u slučaju polizocjanatnih umreživača, kao što je slučaj i sa MF smolama zbog formiranja intermolekularnih vodoničnih veza). Molekulska masa veziva se smanjuje upotrebom sredstava za prenos aktivnosti, što može imati različite efekte na stabilnost veziva[2, 5]. Tip polimerizacije koji se najčešće koristi za dobijanje akrilnih smola je polimerizacija slobodnim radikalima.Kod akrilnih i metakrilnih monomera koriste se četiri tipa slobodno-radikalne polimerizacije: u masi, u rastvoru, suspenziona i emulziona polimerizacija[2].

U ovom radu ispitivan je uticaj dodatka metilmetakrilata na svojstva akrilatnih emulzija, dobijenih kopolimerizajiom butil akrilata i 2-etilheksil akrilata. Svojstva filma akrilatnih premaza (toplotna i mehanička) ispitana su u cilju razumevanja uticaja strukture sintetisanih emulzija na primenska svojstva.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Prilikom sinteze uzoraka akrilatnih emulzija korišćeni su kao monomeri butil akrilat (BA) i 2–etilheksil–akrilat (EHA) proizvođača Sigma Aldrich, Nemačka. Metil metakrilat (MMA) proizvođača Triplex Hot, Ivoclar vivadent, Velika Britanija, korišćen je da bi se poboljšala mehanička svojstva filmova. Kao emulgatori su korišćeni Natrijum Laurilsulfat, proizvođača Sigma Aldrich (E1) i Emulsogem I.CN, serije 200 (E2) proizvođača Clariant, Švajcarska. Kalijum–persulfat proizvođača Cenrohem, Srbija je korišćen kao inicijator. Umrežavanje uzoraka je izvršeno dodatkom stirena (S) proizvođača Sigma Aldrich, Nemačka.

Prilikom pripreme uzoraka pravljena je 30mas% emulzija polimera u vodi kao rastvarača. Monomer (BA) je najpre odmeren u potrebnoj količini, pa su zatim dodani voda i emulgatori. Količina emulgatora je bila ista i iznosila je 1mas% odkoličine monomera. Nakon pripreme ove smeše dodat je monomer (EHA), u količini koja je jednaka BA i inicijator, u količini od 5mas% u odnosu na ukupnumasu monomera. Kako bi se ispitaio uticaj MMA na svojstva sintetisanih akrilatnih emulzija sintetisane su serije uzoraka sa dodatkom MMA, u rasponu 10%–50mas% na ukupnu masu BA i EHA. U tabeli 1 je dati su sastav i oznake uzoraka.

Tabela 1. Sastav i oznake pripremanih uzoraka

Naziv uzorka	BA (g)	EHA (g)	E1 (g)	E2 (g)	MMA (g)	Voda (ml)	Inicijator (g)
BA_EHA	1,35	1,33	0,0268	0,0268	0	6,25	0,134
BA_EHA_MMA_10	1,35	1,33	0,0295	0,0295	0,268	6,87	0,147
BA_EHA_MMA_20	1,35	1,33	0,0322	0,0322	0,536	7,50	0,161
BA_EHA_MMA_30	1,35	1,33	0,0348	0,0348	0,804	8,13	0,174
BA_EHA_MMA_40	1,35	1,33	0,0375	0,0375	1,072	8,75	0,188
BA_EHA_MMA_50	1,35	1,33	0,0402	0,0402	1,34	9,38	0,201

Za identifikaciju materijala korišćena je Infracrvena spektroskopija sa Fourierjeovom transformacijom (FTIR metoda) kao apsorpciona spektroskopska tehnika čiji se rad zasniva na principu da molekuli i atomi apsorbuju upravo ono zračenje koje odgovara frekvencijama vibracija veza unutar materijala. Dakle, položaji apsorpcionih pikova u IC spektrima odgovaraju zapravo frekvencijama vibracija (oscilacija) molekula i funkcionalnih grupa u materijalu. Položaj, intenzitet, broj i oblik apsorpcionih maksimuma (apsorpcionih traka) je direktna posledica strukture materijala.

Ispitivanja toplotnih svojstava suvih filmova akrilatnih emulzija su rađena DSC metodom na uređaju DSC Q20 TA Instruments.

Mehaničko ispitivanje suvih akrilatnih filmova vršeno je na uređaju Shimadzu ez–test L.X. Četkicom je nanošena emulzija na papir prvo u jednom smeru, zatim u drugom smeru. Kada je osušen uzorak i kada se akrilatni film formirao na jednoj strani papira, naneta je emulzija na drugu stranu papira takođe u oba smera. Kada su uzorci bili potpuno suvi ispitivana su mehanička svojstva uzoraka na kidalici. Ispitivanja su vršena brzinom 1 mm/min i određivani su napon i izduženje pri kom dolazi do kidanja.

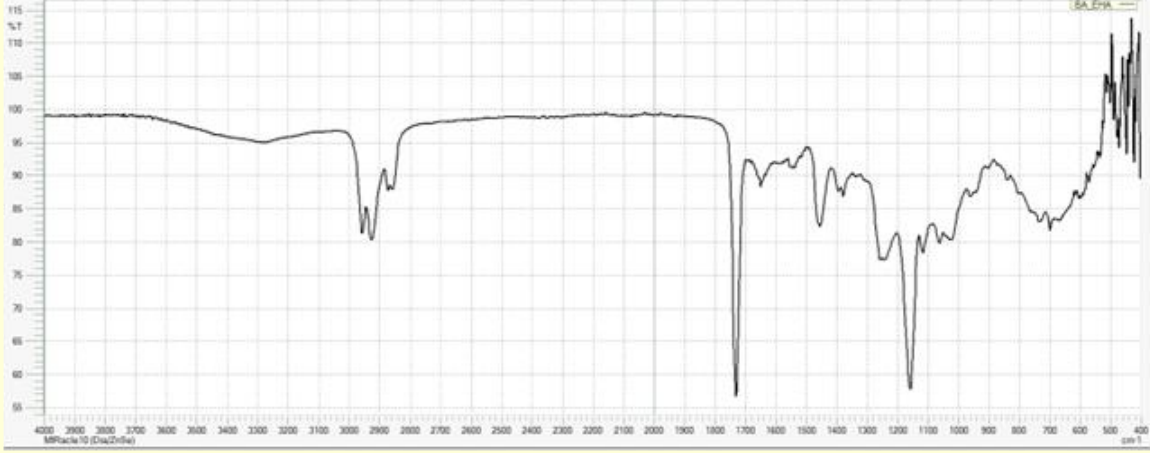
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Četkicom je nanošena akrilatna emulzija na papir u jednom smeru za svaki uzorak i kada su uzorci osušeni dodata je kap vode i kap ulja na svaki uzorak.Ispitivana je propustljivost emulzije na papiru nakon 1h i nakon 2h. Na slikama 1 i 2 su prikazani uzorci nakon 1 h stajanja sa uljem i vodom (slika 1) i nakon 2 h (slika 2).



Slika 1. Uzorak papira nakon 1 h

Slika 2. Uzorak papira nakon 2 h



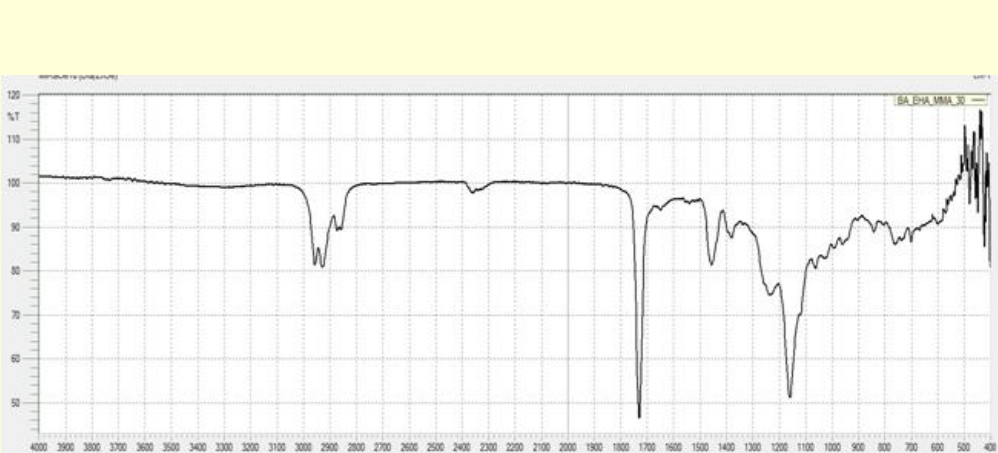
Slika 3. FTIR spektar uzorka BA_EHA



Slika 4. FTIR spektra BA_EHA_MMA_10



Slika 5. FTIR spektar BA_EHA_MMA_20



Slika 6. FTIR spektra BA_EHA_MMA_30



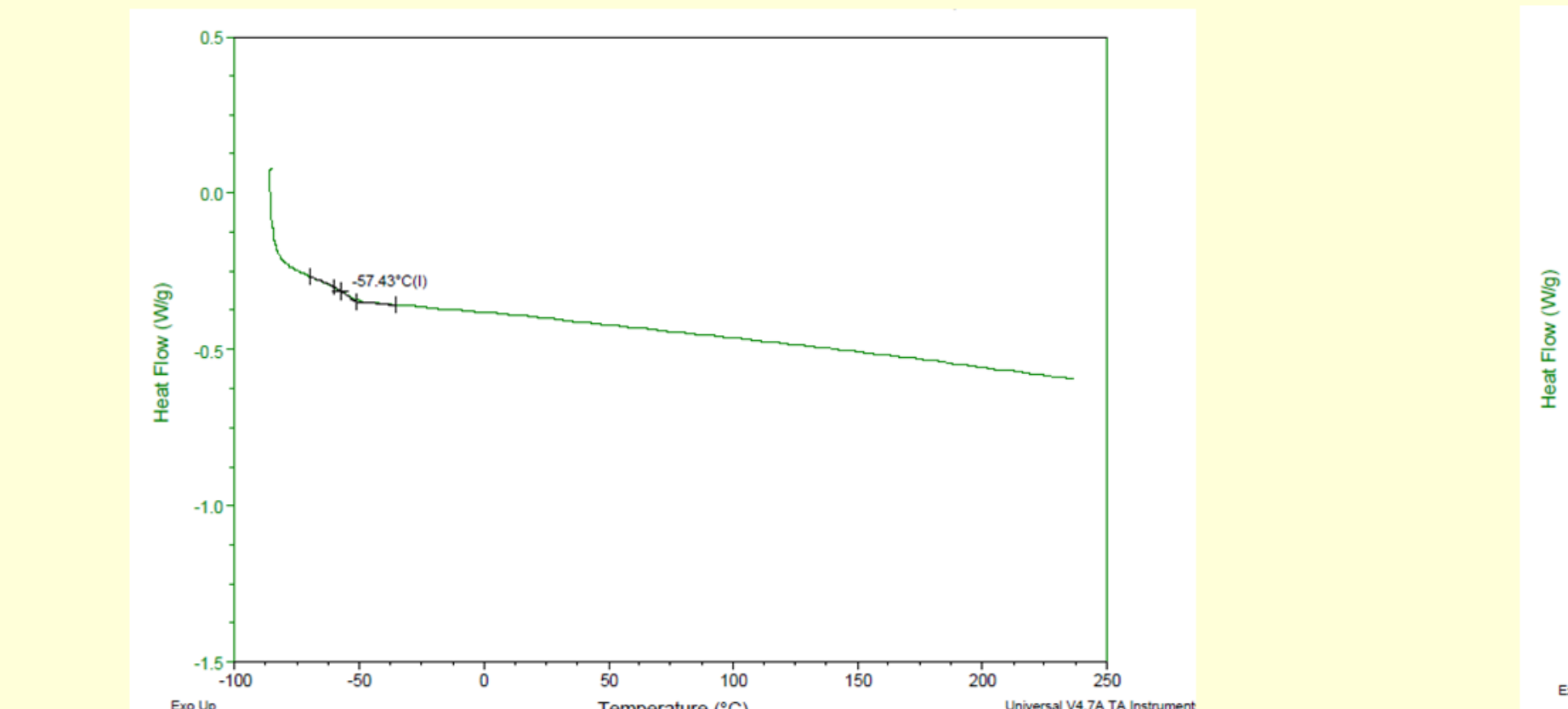
Slika 7. FTIR spektra BA_EHA_MMA_40



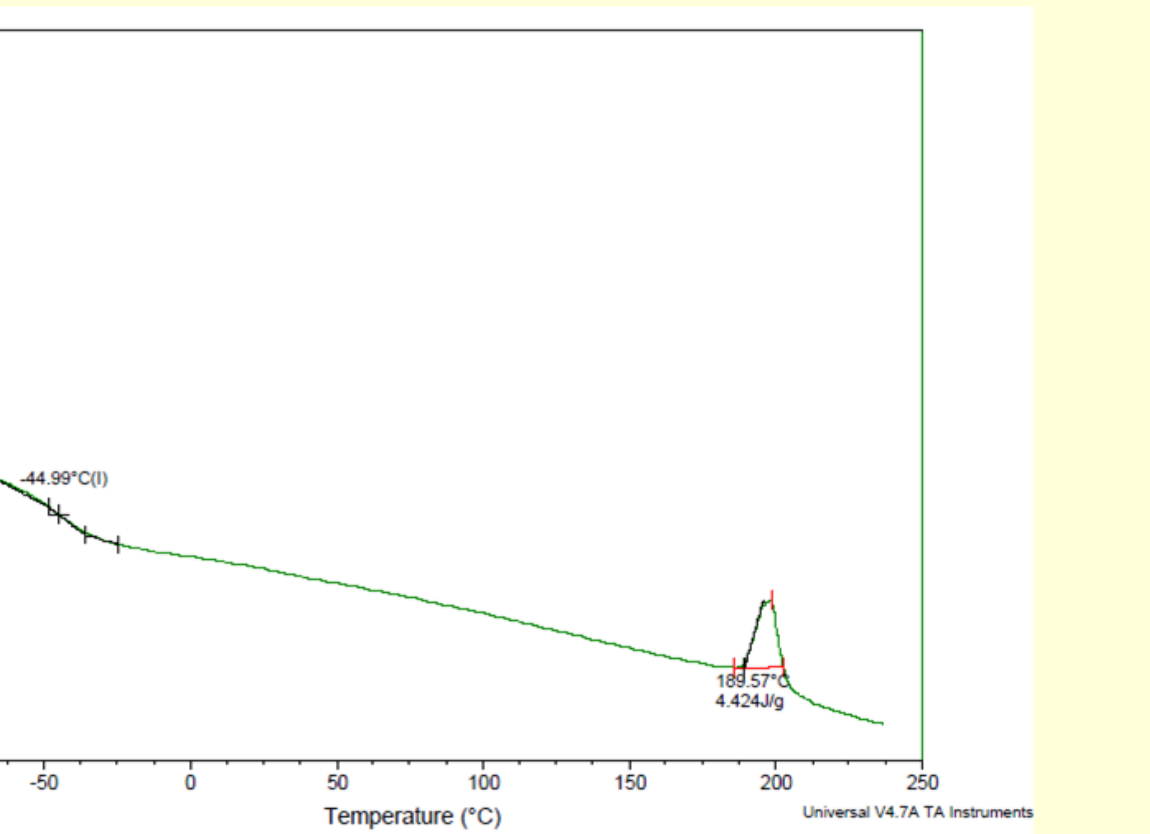
Slika 8. FTIR spektra BA_EHA_MMA_50

Na slici 3 je prikazan FTIR spektar uzorka BA_EHA gde se može uočiti da je došlo do polimerizacije, pošto nema vidljivih vibracija zaostalih funkcionalnih grupa monomera. Apsorpcioni pik koji se javlja na 2900–2980cm^{–1} potiče od C–H grupa. Pikovi na vrednostima 2850–2929 cm^{–1} potiču od asimetričnog CH₂, CH₃ istezanja. Pojava pika na 2250cm^{–1} predstavlja pojavu C–C rastezanja. Sledeći, vrlo intenzivan pik, koji se javlja kod svih uzoraka na talasnom broju 1750 cm^{–1} potiče od estarskih grupa. Pik na 1650cm^{–1} predstavlja aromatičnu C=C vezu, koja potiče od stirena. Pik na 1370 cm^{–1} predstavlja savijanje CH₃ grupe. Pikovi na vrednostima 1450 cm^{–1} potiču od CH₂vibracija, pik na 1250 cm^{–1} i izraženi pik na 1156 cm^{–1} potiču od vibracije jakih C–O–C veza koje potiču od akrilata.

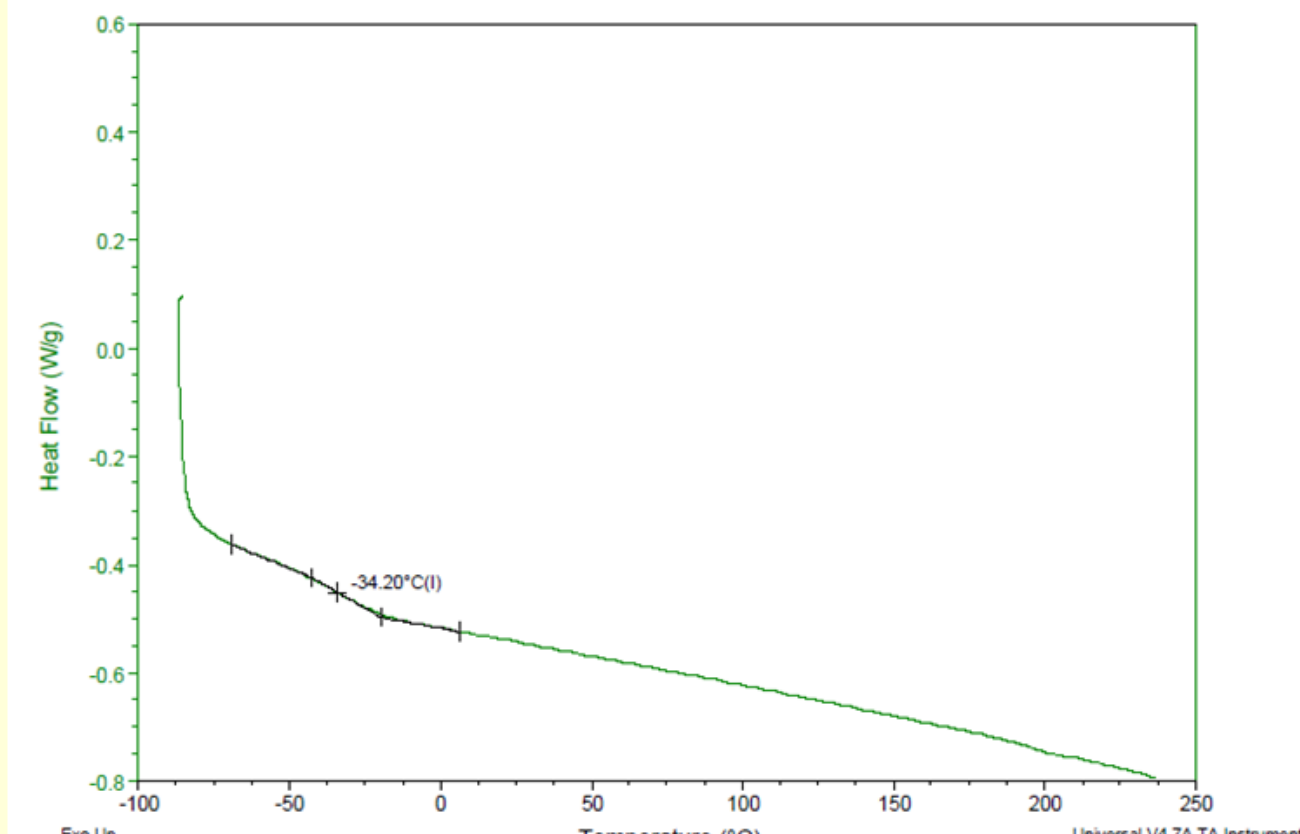
Ispitivanje toplotnih svojstava akrilatnih filmova je vršeno tako što su uzorci pripremljeni u čuńice i stavljeni u uređaj sa referentnim čuńićem, na brzinu zagrevanja od 10°C/min u opsegu temperature od –90°C do 220°C. Na slikama 9, 10 i 11 su prikazani DSC termogrami uzoraka.



Slika 9. DSC termogram uzorka BA_EHA



Slika 10. DSC termogram uzorka BA_EHA_MMA_10



Slika 11. DSC termogram uzorka BA_EHA_MMA_50

Tabela 2. Rezultati mehaničkih ispitivanja uzoraka

Naziv uzorka	Napon kidanja (kPa)	Relativno izduženje (%)
Čist papir	0,9	5
BA_EHA	1,02	12
BA_EHA_MMA_10	1,21	21
BA_EHA_MMA_20	1,26	43
BA_EHA_MMA_30	1,42	57
BA_EHA_MMA_40	1,52	49
BA_EHA_MMA_50	1,76	48
BA_EHA	1,26	17
BA_EHA_MMA_10	1,47	22
BA_EHA_MMA_20	1,86	58
BA_EHA_MMA_30	1,98	92
BA_EHA_MMA_40	2,14	56
BA_EHA_MMA_50	2,48	36

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu uspešno je razvijen postupak dobijanja emulzionih premaza na bazi akrilata koji se mogu koristiti za unapređenje svojstava papira za pakovanje. Radeni su premazi akrilnog tipa sa butil akrilatom i 2–etil heksil akrilatom uz dodatak metil metakrilata kako bi se poboljšala mehanička svojstva završnog premaza. FTIR analizom potvrđeno je da korišćenjem navedenih komponenti u zadatim odnosima dolazi do kvantitativne reakcije stvaranja akrilnih materijala. Prilikom nanošenja na papir, sve emulzije su dale stabilne filmove, nepropusne za vodu i ulje. U skladu sa očekivanjima, dodatak metil metakrilata utiče na poboljšanje mehaničkih i termičkih svojstva, međutim usled različitih zahteva, treba adekvatno odrediti količinu potrebnog metil metakrilata za svaku primenu onasob. Dobijeni akrilni materijali sa dodatkom metil metakrilata pokazuju povećanje vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje. Mehanička ispitivanja nakon nanošenja emulzionih premaza na papir pokazuju da sa dodatkom metil metakrilata dolazi do povećanja istezanja, do optimalne količine, što se pokazalo da je količina od 30mas% u odnosu na količinu BA i EHA. Dodatak metil metakrilata iznad date količine dovodi do smanjenja istezanja uzoraka, dok se vrednost napona istezanja povećava sa povećanjem udela metil metakrilata u uzorcima.

5. LITERATURA

[1] G. Rikovski, Zaštita premazima, Hemijsko–tehnološki priručnik, Beograd, 1992

[2] M. C. Jovičić, Projektovanje strukture premaza na bazi klasičnih i hiperrazgranatih alkidnih smola, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2011

[3] J. Kumaki, A. Watanabe, Morphology control through hierarchical phase separation in Langmuir monolayers of poly(methyl methacrylate)–b–poly(n–butyl acrylate), Journal of Colloid and Interface Science, 486(2017) 316–324

[4] J. S. Noland, et al., Compatible High Polymers: Poly(vinylidene fluoride) Blends with Homopolymers of Methyl and Ethyl Methacrylate, Advances in Chemistry, 99(1971) 15–28

[5] L. Wang, et al., Synthesis and characterization of hydroxypropyl methylcellulose and ethyl acrylate graft copolymers, Carbohydrate Polymers (2007) 626–636

[6] H. Zhang, R. V. D. Linde, Atom transfer radical polymerization of n–butyl acrylate catalyzed by CuBr/N–(n–hexyl)–2–pyridylmethanimine, Polymer Chemistry, Vol. 40 (2002) 3549–3561

[7] V. Sivaprasad Reddy, et al., Synthesis and Characteristics of 2–Ethylhexylacrylate Acrylonitrile Methacrylic Acid and Vinyl Acetate Emulsions for Water Born Pressure Sensitive Adhesives, Indian Journal of Advances in Chemical Science 4(4). (2016) 435–439

[8] T. A. Thorstenson, M. W. Urban, Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes. V.The Effects of Copolymer Composition on Surfactant Exudation, Vol. 47 (1993) 1387–1393

[9] J. A. Gómez–Reguera, et al., Modeling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of n–Butyl Acrylate, Methyl Methacrylate and 2–Ethylhexyl Acrylate Using PREDICI®, Processes 7(7) (2019) 395

[10] S. G. Roos, et al., Copolymerization of n–Butyl Acrylate with Methyl Methacrylate and PMMA Macromonomers: Comparison of Reactivity Ratios in Conventional and Atom Transfer Radical Copolymerization, Macromolecules 25 (1999) 8331–8335

[11] N. Bicaik, M. Ozlem,Graft copolymerization of butyl acrylate and 2–ethyl hexyl acrylate from labile chlorines of poly(vinyl chloride) by atom transfer radical polymerization, Polymer Chemistry, Vol. 41 (2003) 3457–3462

[12] A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert–Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA, Macromolecules, 36(2003) 1039–1046

[13] R. Shanti, et al., Poly(methyl methacrylate–co–butyl acrylate–co–acrylic acid): Physico–chemical characterization and targeted dye sensitized solar cell application, Materials & Design, Vol. 108 (2016) 560–569

[14] J. Rieger, et al., Surfactant–Free Controlled/Living Radical Emulsion (Co)polymerization of n–Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate via RAFT Using Amphiphilic Poly(ethylene oxide)–Based Trithiocarbonate Chain Transfer Agents, Macromolecules, 42, (2009) 5518–5525

[15] S. Beuermann, et al., Determination of Free–Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2–Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed–Laser Polymerization, Macromolecules, 29(1996) 4206–4215

[16] Lj.M.Nikolić, V.V.Srdić, Osobine keramičkih materijala, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2011

[17] V. Jakanović, Instrumentalne metode, ključ razumevanja nanotehnologije i nanomedicine, Inženjerska Akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke “Vinča”, Beograd, 2014.

[18] D. W. Park, Synthesis of Poly(2–oxo–1,3–dioxolane–4–yl) Methyl Methacrylate by Polymer Reaction of Carbon Dioxide and Miscibility of Its Blends with Copolymers of Methyl Methacrylate and Ethyl Acrylate, Journal of Applied Polymer Science 81 (2001) 2161–2169

[19] P. Sun, et al., Poly(methyl methacrylateeacrylonitrileethyl acrylate) terpolymer based gel electrolyte for LiNi0.5Mn1.5O4 cathode of high voltage lithium ion battery, Journal of Power Sources (2014) 299–307